

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Uwe FALK et al.

Docket No.

2002DE422

Serial No.  
10/518,315Filing Date  
December 16, 2004Examiner  
CANO, Milton I.Group Art Unit  
1761

Invention: USE OF COLLOIDAL ANIONIC SILICA SOLS AS CLARIFYING AGENTS

I hereby certify that this JP 59-34881 A - 4 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on May 29, 2007

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Maria T. Sanchez".

(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭59—34881

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 12 H 1/02

識別記号 庁内整理番号  
6760—4B

⑯ 公開 昭和59年(1984)2月25日  
発明の数 1  
審査請求 有

(全 4 頁)

④ ビールの清澄化方法

② 特 願 昭57—145865

② 出 願 昭57(1982)8月23日

⑦ 発明者 佐藤信

東京都北区滝野川2丁目6番30

号国税庁醸造試験所内

⑦ 発明者 大場俊輝

東京都北区滝野川2丁目6番30

号国税庁醸造試験所内

⑦ 発明者 森俊樹

船橋市坪井町722番地1日産化

学工業株式会社中央研究所内

⑦ 発明者 小樋正道

船橋市坪井町722番地1日産化  
学工業株式会社中央研究所内

⑦ 発明者 渡部淑胤

船橋市坪井町722番地1日産化  
学工業株式会社中央研究所内

⑦ 発明者 田崎桂子

船橋市坪井町722番地1日産化  
学工業株式会社中央研究所内

⑦ 出願人 日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目  
7番地1

⑦ 出願人 国税庁長官

明細書

1. 発明の名称

ビールの清澄化方法

2. 特許請求の範囲

ビールの製造方法において、主発酵後の液に、実質的に不純物イオンを含まない酸性の安定な水性シリカゾルを添加し、生じた凝聚物を除くことを特徴とするビールの清澄化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ビールの清澄化方法の改良に関する。

従来より、ビールは、大麦を主原料とし、これを糖化、発酵させた後、低温貯蔵、ろ過の工程を経て製造されているが、この製品ビールは、しばしば、特に冷蔵の際に渾濁を生じやすいために、その渾濁防止の処理が施されることが多い。また、この渾濁が、ビール中に溶存する高分子量たんぱく質に起因することも知られ、これを除去することによるビールの清澄化方法も数多く提案されているが、ビールから溶存たん

ぱく質のすべてを除くと、ビールの泡立ち、風味等が損なわれるため、実用に供され得る清澄化方法としては数少ない。しかし、これら比較的良好と見られる清澄化方法にも、なお実施上の難点が存する。例えば、特公昭59-29817号公報には、酸処理を施した特定のシリカゲルを用いてビール中の望ましくないたんぱく質のみを選択的に吸着除去する方法が記載されているが、この方法に用いる品質一定のシリカゲルを得ることは容易でなく、また、このシリカゲルは粉体であるために、これをビール中に投入しかくはん処理をする工程をも要し、更にこの処理のための操作の仕方によつても製品ビールの品質は変動しやすい。また、別の例として、イギリス特許第1506446号明細書には、アルカリ性のシリカゾルを未清澄化ビール中に添加し、凝聚物を除くことによるビールの安定化方法が記載されているが、このゾルをビール中に投入するとビールのpHが上昇し、また、ゾル中の陽イオンがビール中に混入するこ

ととなり、ビールの品質を損ないやすく、多量の添加ができないために効果もさほど十分でない。更に別の例として、イギリス特許第1379917号明細書には、低分子量ポリケイ酸を未清澄化ビール中に添加し、凝聚物を除くことによるビールの清澄化方法が記載されているが、このポリケイ酸の溶液は安定性に乏しいために、清澄化作用も変動しやすくなお実施し難い面がある。更に別の例としては、ババインを未清澄化ビール中に添加し、凝聚物を除くことによるビールの清澄化方法も知られているが、製品ビール中にババインが残存し、ビールの風味を損ないやすく、また二次おりの発生原因ともなりやすくなお難点が存する。

本発明者らは、詳しい研究の結果、アルカリ添加により安定化されたアルカリ性のシリカゾルを陽イオン交換体と接触させることにより得られたシリカゾル又はこれを更に陰イオン交換体とも接触させることにより得られたシリカゾルは、実質的に珪酸の解離イオンによる酸性の

シリカゾルであって、極めて安定であるのみならず、これを未清澄化ビールに添加すると速やかに凝聚物の析出とその沈降が起り始め、しかもそのろ過性も良好であって、得られた製品ビールの泡立ち、風味等も損なわれないことを見いたした。

本発明の目的は、寒冷混濁を起こさず、しかも風味、泡立ちも良好な製品ビールを得ることにあり、更に、未清澄化ビールから上記良質の清澄化ビールが得られる簡易かつ効率的なビールの清澄化方法を提供することにある。本発明のビールの清澄化方法は、ビールの製造方法において、主発酵後の液に、実質的に不純物イオンを含まない酸性の安定なシリカゾルを添加し、生じた凝聚物を除くことを特徴とする。

本発明の方法が適用されるビールの製造方法は、大麦を主原料とし、これを糖化及び発酵させることによる一般的方法であり、製品「生ビール」は、上記発酵後、低温貯蔵及びろ過又は遠心分離の二工程を経て造られ、また、製品の

「ビール」は、上記ろ過後、瓶詰、殺菌の二工程を経て造られる。上記発酵は主発酵とも呼ばれ、通常、5～10℃で8～12日間行われ、また、上記低温貯蔵は後発酵とも呼ばれ、通常、0℃付近で6～17週間程度行われる。本発明における主発酵後の液は、上記5～10℃で8～12日間程度行われる発酵後の液であるが、場合によっては、主発酵後低温貯蔵中又は低温貯蔵後ろ過前の液でもよい。

水性シリカゾルは、ケイ酸の重合体からなるコロイド状シリカ粒子が水媒体中に分散している液であるが、一般にその製造方法の相違によって性質の異なる各種のものが得られている。前記引用のイギリス特許第1379917号明細書に記載のシリカゾルは、ケイ酸の重合度が低い数μm以下の粒径を有する微粒子シリカの分散体であって、安定性に極めて乏しく、容易に重合が進行してゲル体に変りやすい性質を有し、性能が一定したゾルとしての実用性を期待できない。しかし、このゾルは微粒子であるために、

活性度が高く、このゾルに安定化剤を投入することにより安定性を改良したゾルとして有用ではあるが、その添加安定剤によって製品ビールの不純化をもたらしやすい。また、前記引用のイギリス特許第1306446号明細書に記載のゾルは、通常、水ガラスを陽イオン交換体と接触させることにより脱アルカリした低重合度珪酸溶液に、安定化量のアルカリ、例えば、水酸化ナトリウム等を添加し、粒子成長も行わせて安定化したものであって、コロイド状シリカの粒径も通常10～100μm程度であり、液のPHは9～11程度を有するアルカリ性のものである。このゾルは安定であるが、アルカリ性が強いので、これを未清澄化ビールに添加して清澄化を行わせると、ビールのPHが若干高くなる。本発明に用いられるシリカゾルは、不純物イオンを含まず、実質的にケイ酸の解離イオンによって酸性を示し、しかも安定性の高いものであるかかるゾルは、通常、上記アルカリ性のアルカリ安定化シリカゾルを、陽イオン交換体と

接触させることにより濁度にアルカリ陽イオンを除去することにより容易に得られる。場合によつては、更に陰イオン交換体とも接触させることにより、ケイ酸イオン以外の不純陰イオンを濁度で除いたものとしても得られる。かくして得られたゾルは、上記陽イオン交換処理又はこれと陰イオン交換の処理工程中に粒径が変わることがほとんどなく、通常 $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 程度のコロイド状シリカの水性分散体であり、一部ケイ酸の離離による水素イオンによって酸性を示すが、極めて安定であり、長期間一定品質に保存し得る。液のPHは通常 $2\sim6$ 程度である。また、ゾル中の $\text{SiO}_2$ 含有率は通常 $50\%$ 以下、好ましくは $5\sim30\%$ 程度である。このゾルを未清澄化のビール、すなわち、前記発酵後の液に添加すると、遅やかに凝集物の析出が起り始め、その凝集物は沈降性もよく、容易にろ別される。その凝集物の分離方法としては、上記ろ別に限らず、一般的の分離方法、例えば、遠心分離法、上澄み法等も適用でき、引き続き液

を回収することにより、生じた凝集物を除くことができる。

本発明の方法により、主発酵後の液に添加すべきシリカゾルの量は、通常、液中 $\text{SiO}_2$ 濃度で $0.01\sim0.5\%$ 、好ましくは $0.05\sim0.25\%$ となる程でよい。また、シリカゾルを主発酵後の液に添加した後は、かくはん等格別の処理を必ずしも必要とはせず、添加したシリカゾルが液中に均一に拡散する条件下にあれば十分である。更に、本発明の方法によるシリカゾルの添加は、主発酵終了直後の液のみならず、場合によつては、低温貯蔵中若しくはその終了後ろ過前の液にも行うことができ、シリカゾルの添加により生じた凝集物の除去は、前記ビール製造方法のろ過工程により行うことができるので、凝集物除去のためのみの格別のろ過工程を設ける必要はない。

本発明の方法により清澄化された製品ビールは、寒冷温度に保つても渾濁が生起せず、PHの変動もなく、風味、泡立ち等も変わらず良質の

ものとして得られる。本発明の方法は、簡易かつ効率的であつて有用性が高い。

以下、実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されない。

#### 実施例1～2

通常の方法による主発酵を終えた液に、 $\text{SiO}_2$ 含有率 $20\%$ 、PH $2.9$ の安定な水性シリカゾルを、液中 $\text{SiO}_2$ 濃度が第1表記載の値となる量添加し、 $0^\circ\text{C}$ に $7$ 日間静置後沈殿層の容積を測定したところ第1表記載の結果が得られた。引き続き、セライトろ材を用いてその上澄みをろ過することにより、沈殿物をろ別除去した液を回収し、この液について、濁度、総窒素量、硫酸アンモニウム混濁度、及びPHを測定したところ第1表記載の結果を得た。更に、この液に炭酸ガスを溶解させた後瓶詰し、強制寒冷混濁度を測定したところ第1表記載の結果を得た。

第 1 表

区分	添 加 物	添加量 (液中 $\text{SiO}_2$ 濃度 ppm)	沈殿層 (容積 ml)	ろ液の性状				
				*1 濁度	*2 TN	*3 硫酸 混濁	*4 強制 混濁	PH
実 施 例	酸性 シリカゾル	1000	2	32	44	89.1	0.6	4.19
	同上	2000	4	32	44	95.8	0.3	4.19
比 較 例	無	—	1	65	45	40.9	4	4.19
	アルカリ性 シリカゾル	1000	3	38	43	73.2	0.8	4.24
	同上	2000	5	35	41	93.3	0.6	4.27

(註) \*1 國税庁所定分析法注解によるターピディティ

\*2 ケルダール法による総窒素量( $\frac{\%}{100\text{ml}}$ )

\*3 試料液 $1.0\text{ ml}$ に飽和硫酸アンモニウム溶液 $2\text{ ml}$ を添加し、室温で $3$ 時間放置後の透過率を、ブランクの蒸留水 $2\text{ ml}$ を添加したものとの透過率と相対した比率であり。この値の大程度

難度が高い。

\* 4 瓶詰したビールを 50℃ の恒温水槽  
に 3 日間投入後、引き続き更に 0℃  
に 1 日保持後、ホルマチン標準液と  
濁度 (EBC) を比較した強制寒冷混  
凝度。

## 比較例 1 ~ 3

シリカゾルを添加しない他は実施例 1 と同様  
にして試験を行ない第 1 表比較例 1 の結果を得  
た。更に、酸性のシリカゾルの代わりに、 $\text{SiO}_2$   
3.0%、PH 9.9 の水酸化ナトリウムで安定化し  
たアルカリ性シリカゾルを用いた他は実施例 1  
と同様に試験したところ第 1 表記載の結果を得  
た。

上記実施例及び比較例の結果を比較すると、  
本発明法によれば、ろ過前の沈殿量が少なく、  
またろ過液については、PH が変動せず、總固形量  
も高く、しかも濁度も低いことが認められる。